

高精度测量岩石样品 Ce 同位素组成的 TIMS 方法

杨红梅^{1,2,3}, 凌文黎^{1,2}, 段桂玲³

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

3. 宜昌地质调查中心, 湖北宜昌 443005

摘要: 介绍了对岩石样品的 Ce 同位素组成进行高精度测量的 TIMS 方法. 采用 α -羟基丁酸(α -HIBA)离子交换法分离和纯化岩石样品中的 La、Ce 元素, Ce 同位素组成和 La、Ce 含量测定在 Triton 热电质谱仪上完成. 质谱标样 JMC304 的 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比值统计值为 $0.022\,576\,2 \pm 0.000\,001\,5$, 与大部分文献值一致. 应用该方法对 USGS 玄武岩标样 BCR-2 和峨眉山玄武岩 EQB 的 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比值和 La、Ce 含量进行了分析, 其结果分别为: $0.022\,557\,2 \pm 0.000\,001\,0$, $25.2 \pm 0.3\,\mu\text{g/g}$, $55.8 \pm 0.9\,\mu\text{g/g}$ 和 $0.022\,575\,5 \pm 0.000\,000\,3$, $54.2 \pm 0.4\,\mu\text{g/g}$, $117.4 \pm 1.3\,\mu\text{g/g}$. BCR-2 的 La、Ce 含量测定结果与其证书值在误差范围内一致, 其分析精度为 $0.001\% \sim 0.005\%$. 所有样品的 $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比值测定结果统计值为 $7.943\,9 \pm 0.000\,2$, 介于文献最低值 7.941 与最高值 7.947 之间, 可能代表了该比值的最佳估计值.

关键词: Ce 同位素比值; 高精度分析; Triton 质谱仪; 标准物质; 地球化学.

中图分类号: P599

文章编号: 1000-2383(2009)06-0939-07

收稿日期: 2008-09-25

Precious Ce Isotope Analysis of Rock Samples by TIMS Method

YANG Hong-mei^{1,2,3}, LING Wen-li^{1,2}, DUAN Gui-ling³

1. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Yichang Center of Geological Survey, Yichang 443005, China

Abstract A high-precision analysis method of La-Ce isotope ratios for rock samples using TIMS is reported. Separation and purification of La and Ce from matrix elements is carried out using α -HIBA ion exchange procedure. Ce Isotope ratios and La, Ce contents are measured by the mass spectrometry of Triton. A long-term analysis result of standard JMC304 gives a weighted $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio $0.022\,576\,2 \pm 0.000\,001\,5$, which agrees well with the reference values from the literatures. Using the method reported in this study, the Ce isotope ratios and La, Ce contents are analyzed for USGS basalt reference material BCR-2 and an alkali basalt from the Emeishan terrain. The $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios of BCR-2 and Emeishan basalt (EQB) are $0.022\,557\,2 \pm 0.000\,001\,0$ and $0.022\,575\,5 \pm 0.000\,000\,3$ with corresponding La contents of 25.2 ± 0.3 and $55.8 \pm 0.9\,\mu\text{g/g}$, and Ce contents of 54.2 ± 0.4 and $117.4 \pm 1.3\,\mu\text{g/g}$, respectively. It shows that the measured La and Ce contents by isotopic dilution of BCR-2 agree with their certificate values within the analysis error, and this is the first report of Ce isotope for both the standards, which displays a precision range of 0.001% to 0.005% . In addition, a weighted average $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio of $7.943\,9 \pm 0.000\,2$ is obtained based on 105 analyses, which is likely the representative of a best estimated value for the ratio.

Key words: Ce isotopic ratio; high-precision analysis; Triton mass spectrometry; reference materials; geochemistry.

同位素 ^{138}La 通过 β 衰变生成 ^{138}Ce , 该同位素体系被 Tanaka and Masuda (1982) 首次应用于测量南非 Bushveld 的辉长岩, 得到了第一个 La-Ce 等时线

年龄. 自 1987 年以来, La-Ce 同位素体系被应用于岩石成因及壳幔演化等领域 (Dickin, 1987; Dickin *et al.*, 1987; Tanaka *et al.*, 1987), 尤其与 Sm-Nd

基金项目: 中国地质调查局地质调查测试新技术新方法研究(No. 200120190099-03).

作者简介: 杨红梅(1976-), 女, 助研, 博士, 主要从事同位素地球化学方面的研究. E-mail: ycyanghmei@163.com

体系相结合, 显示出了重要研究意义 (Shimizu *et al.*, 1988, 1990, 1991, 1992, 1994; 刘丛强等, 1995). 近年的研究表明, La-Ce 法还可用于研究海洋沉积作用与洋底金属矿床成因、确定前寒武纪构造不整合面的形成时间(李志昌等, 2002)和 Ce 异常出现年龄(Hayashi *et al.*, 2004). 20 多年来的研究积累表明, La-Ce 法具有广阔的应用前景, 尤其在外生作用与沉积作用研究中具有独特意义.

然而, 与多数同位素体系(如 Sm-Nd)相比, La-Ce 体系的推广应用具有局限性, 主要原因是 Ce 同位素比值的测量精度有待于进一步提高, 因为自然界中¹³⁸La 的丰度很低(0.09%), 且存在 β 和 K 层电子捕获两种衰变, 而 β 衰变仅占整个衰变的约三分之一; ¹³⁸La 半衰期很长 ($T_{1/2} \approx 2.975 \times 10^{11}$ yr), 导致放射成因¹³⁸Ce 的增长十分缓慢(地球形成以来的 4.56 Ga 期间, ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce 值仅增长了 0.16%). 此外, 同为 REE 的 La 和 Ce 的地球化学性质相近, 在岩石形成过程中, 其¹³⁸La/¹⁴²Ce 比值的变化有限, 多数介于 0.002 ~ 0.006 之间. 因此, 要获得有地质意义的结果, 要求¹³⁸Ce/¹⁴²Ce 比值的测定相对误差优于 0.01%, 即绝对误差小于 0.000 002 2(Makishima *et al.*, 1987).

基于上述原因, 提高¹³⁸Ce/¹⁴²Ce 比值的测量精度成为 La-Ce 同位素体系应用的关键. 早期的质谱分析技术(Tanaka and Masuda, 1982; Dickin *et al.*, 1987; Makishima *et al.*, 1987)采用单法拉第杯接收器, 数据采集时间超过 10 h, 不仅效率低, 且测试相对误差 > 0.01%. 1991 年, Makishima 和 Nakamura 在 MAT261 质谱仪上采用静态多法拉第杯接收器技术, 将数据采集时间缩短至 2 h, 测定精度达到了 0.002% ~ 0.003%. 2004 年, Tanimizu 等又在 VG54-30 质谱计上采用动态多法拉第接收器分析技术, 获得的¹³⁸Ce/¹⁴²Ce 测定精度为 0.008% ~ 0.01%. 然而这两篇文献报道的 JMC304 标样¹³⁸Ce/¹⁴²Ce 比值的测量结果分别为 0.022 568 5 ± 4 (Makishima and Nakamura, 1991)和 0.022 588 9 ± 13 (Tanimizu *et al.*, 2004), 与前人已发表的结果(约 0.022 576 2 ± 13)相差明显, 其极差 0.9% 超出了该比值在自然界中的变化. 李志昌等(2002)和 Hayashi *et al.* (2004)分别采用上述两种质谱仪对 JMC304 进行了测量, 获得的¹³⁸Ce/¹⁴²Ce 比值分别为 0.022 574 1 ± 8 和 0.022 577 1 ± 17. 上述研究结果表明, Ce 同位素比值的精确测定是决定 La-Ce 同

位素体系能否成功应用的关键.

美国 Thermo Fisher 公司生产的 Triton 热电离质谱为新一代 TIMS 质谱仪. 新型的法拉第杯使仪器的灵敏度明显提高, 加上高达 50 V 的正离子信号强度测量范围, 提高了弱强度离子的同位素比值测量精度. 在相同信号条件下, 其同位素比值可较 MAT261(早期型号)精度提高约一个数量级. 更为重要的是, 该型号仪器具有特殊的放大器虚拟矩阵功能, 可显著降低放大器增益误差对数据造成的影响, 进而提高了分析数据的准确度. 因此, 本文的研究工作采用了该型号的质谱仪.

1 样品制备

样品的 La、Ce 化学分离在宜昌地质调查中心同位素地球化学超净实验室内完成. 所用器皿皆为石英、聚四氟乙烯(F4)或其他氟塑料(F46, PFA)制成, 高纯 HCl、HNO₃ 等化学试剂使用前均经亚沸蒸馏纯化, 试剂用水和洗涤器皿用水为电阻率达 18.4 MΩ · cm 的高纯水. La、Ce 全流程空白为 (1.5 ~ 2.0) × 10⁻⁹ g.

1.1 样品分解

称取约 50 mg 和约 100 mg 样品分别置于 PFA 溶样器中, 前者按最佳稀释比分别加入约 0.1 g ¹³⁸La (0.724 3 ± 0.006 1 nmol/g) 和 ¹³⁶Ce (8.702 ± 0.048 nmol/g) 稀释剂溶液, 再加入 HF + HClO₄ 混合酸并密封加热溶样, 待样品完全溶解, 将其蒸干, 备做化学分离, 分别用于所分析样品的 Ce 同位素比值和 Ce、La 含量测定.

1.2 La、Ce 元素化学分离

采用 200 ~ 400 目 Dowex 50w × 8 阳离子树脂交换柱分离总稀土元素. 上样后, 用 2.5 mol/L HCl 淋洗 Mg、Fe、Al、Ca 等杂质离子, 2.5 mol/L HNO₃ 洗 Ba²⁺, 6 mol/L HCl 解析总稀土元素. 因 La、Ce 同为轻稀土元素, 常规方法难以将其完全分离, 若采用增加树脂高度的方法, 则流速过慢, 分离时间太长(李志昌等, 2002). 此外, 李志昌等(2002)指出标示为 200 ~ 400 目的 Dowex 50w × 8 阳离子树脂, 实际含有 100 ~ 600 目各级粒度. 因此采用显微镜下标尺测量方法从中选出 400 ~ 600 目树脂备用, 以满足 La、Ce 元素的分离纯化对树脂粒度及其均匀性的高要求, 但这种树脂处理程序比较繁琐. 本文在李志昌等(2002)报道的分离流程基础上, 通过分离条件实

表 1 La-Ce 元素化学分离流程

Table 1 Chemical procedure of separation and purification for La and Ce

步骤	操作	酸介质	体积	备注
Dowex50w×8 阳离子树脂 交换柱分离总稀土元素	样液上柱	2.5 mol/L HCl	1 mL	
	淋洗	2.5 mol/L HCl	30 mL	淋洗杂质离子
	淋洗	2.5 mol/L HNO ₃	15 mL	洗 Ba ²⁺
	接 REE	6 mol/L HCl	15 mL	解析总稀土
AG50w×8 阳离子树脂 交换柱分离 La、Ce 元素	样液上柱	0.25 mol/L α-HIBA	1 mL	
	淋洗	0.25 mol/L α-HIBA	18 mL	含 Lu-Nd 的淋洗液弃去
	淋洗	0.31 mol/L α-HIBA	13 mL	含 Nd、Sm 及部分 Ce 的淋洗液
	接 Ce 样	0.31 mol/L α-HIBA	4 mL	用于 Ce 同位素比值或 Ce 含量测定
	淋洗	0.31 mol/L α-HIBA	24 mL	淋洗液弃去
	接 La 样	0.31 mol/L α-HIBA	5 mL	用于 La 含量测定

验, 对其使用的树脂和流程进行了改进, 采用粒度更为均一的 200~400 目 AG50w×8 阳离子树脂交换柱分离 La、Ce 元素: 分别用 0.25 mol/L 和 0.31 mol/L α-羟基异丁酸(α-HIBA)淋洗 Lu-Nd 及 Nd、Sm, 再用 0.31 mol/L α-HIBA 分别解析 Ce 和 La (表 1). 相对于用于分离总稀土元素的 200~400 目 Dowex50w×8 阳离子树脂, 这种树脂可提高离子在树脂内部的扩散速度并减少涡流及其传质阻力, 从而改善了 La、Ce 分离效果, 且分离流程的稳定性亦得到相应提高.

2 质谱测定

Ce 在自然界中有 4 个同位素: ¹³⁶Ce (0.1852%), ¹³⁸Ce (0.2512%), ¹⁴⁰Ce (88.45051%), ¹⁴²Ce (11.11451%), 它们的相对丰度相差悬殊(如¹³⁶Ce 与¹⁴⁰Ce 丰度相差约 478 倍). 在进行质谱测量时, 当氧化物 ¹⁵⁶(¹⁴⁰Ce¹⁶O⁺) 的离子流强度达 10 V 时, 氧化物 ¹⁵²(¹³⁶Ce¹⁶O⁺) 的离子流强度仅为 20 mV (李志昌等, 2002), 且高丰度的¹⁴⁰Ce 与真空系统内的气体分子发生碰撞, 可导致其质量峰拖尾, 并对低丰度的离子流产生叠加效应 (Tanaka and Masuda, 1982). 这些因素使得 ¹³⁶Ce/¹⁴²Ce、¹³⁸Ce/¹⁴²Ce 和¹⁴⁰Ce/¹⁴²Ce 三组比值的高精度测定十分困难. 为解决这一问题, 前人(如李志昌等, 2002)对样品的三组比值进行两次质谱测定, 先测其¹⁴⁰Ce/¹⁴²Ce 比值, 再进行¹³⁶Ce/¹⁴²Ce 和¹³⁸Ce/¹⁴²Ce 比值测定. 在将氧化物离子比值转化为单离子比值的脱氧计算中, 采用的¹⁸O/¹⁶O 比值通过 (¹⁴²Ce¹⁸O⁺/¹⁴²Ce¹⁶O⁺) / (1 - ¹⁴²Ce¹⁸O⁺ / ¹⁴²Ce¹⁶O⁺ × ¹⁴⁰Ce/¹⁴²Ce) 公式计算得到. 脱氧计算获

得的结果再用¹³⁶Ce/¹⁴²Ce=0.01688 进行幂定律质量分馏校正. 因¹⁴⁰Ce/¹⁴²Ce 与¹³⁶Ce/¹⁴²Ce 两组比值由两次质谱分析获得, 两次测量过程中的同位素分馏行为可能存在差异, 从而引起脱氧和质量分馏校正计算误差. 虽然有学者采用 MAT261(如 Makishima and Nakamura, 1991) 或 MAT262 (Tazoe *et al.*, 2007) 质谱计同时测定这三组比值, 但这些仪器允许可测的最大离子流强度仅为 10 V, 同样使低丰度离子的同位素比值测量精度受到了限制.

2.1 实验仪器

本实验采用的仪器为目前测试精确度最高的 Triton 热电离质谱仪(中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室和宜昌地质调查中心同位素地球化学实验室), 其磁扇半径为 23 cm, 加速电压为 10 kV, 可测质量范围 3~310 amu, 分辨率>450, 放大器噪音<0.2 fA rms(4 s 积分时间). 与早期多接收质谱仪(如 MAT261)相比, Triton 的法拉第杯可实现测量过程中与各放大器依序旋转连接, 即具有放大器虚拟矩阵功能, 进而可显著地降低增益校正误差. 此外, 对于正离子测定, 其最大离子流强度可达 50 V, 是传统质谱仪量程(10 V)的 5 倍, 从而可以明显提高低丰度离子的同位素比值测量精度.

2.2 干扰校正

除低丰度离子对同位素比值测量精度的影响外, 决定 Ce 同位素比值精度的另一因素来自¹³⁸Ba 对¹³⁸Ce 的同质异位素干扰校正. 通常采用监测¹³⁷Ba 强度和¹³⁸Ba/¹³⁷Ba 比值, 从而将¹³⁸Ba 从质量数为 138 的离子流强度中扣除的方法进行校正. 但因自然界样品中¹³⁸Ba 的丰度值为¹³⁷Ba 的 6.4 倍左右, 因此对¹³⁸Ba 的干扰校正会同时将基线测量误差放大至相应的倍数, 从而引入干扰校正误差. 解决该问题的途径之一是以氧化物 CeO⁺ 离子形式测量 Ce

同位素组成. 因为 Ba 离子为正二价, 电离时不利于形成 BaO⁺. 即使出现少量 BaO⁺, 也可在低温下将其完全烧掉, 从而显著降低 Ba 的干扰 (Dickin, 2004). 氧化物 CeO⁺ 离子测定的另一优点表现为 CeO⁺ 离子的电离温度低于 Ce⁺ 离子, 应具有较高的电离率, 便于提高测定精度.

La 在自然界中有 ¹³⁸La 和 ¹³⁹La 两个同位素, 依据同样理由, 选择 LaO⁺ 离子作为测定对象, 以提高离子流强度、消除 ¹³⁸Ba 对 ¹³⁸La 的同质异位素干扰和减小质量分馏效应.

2.3 杯结构

基于前述理由, 在质谱测定中仅需监测元素 La、Nd 对 Ce 元素的干扰. 对于 CeO⁺ 离子的同位素比值测定, 采用表 2 所示的杯结构. 用中心杯和 H3 杯分别监测质量数为 155 (¹³⁹La¹⁶O⁺ 和 ¹³⁸Ce¹⁷O⁺) 和 160 (¹⁴⁴Nd¹⁶O⁺ 和 ¹⁴²Ce¹⁸O⁺) 离子流强度, 统计 155/158 和 160/158 两组比值, 若 ¹³⁹La¹⁶O⁺ 和 ¹⁴⁴Nd¹⁶O⁺ 离子流强度近似为零, 表明质谱测定中 ¹³⁸La 对 ¹³⁸Ce、¹⁴²Nd 对 ¹⁴²Ce 的干扰不显著. 若存在一定的同量异位素干扰, 则需干扰校正. 监测结果表明, ¹³⁹La¹⁶O⁺ 和 ¹⁴⁴Nd¹⁶O⁺ 离子流强度基本为零, 从而证实了前述优化流程可完全实现 Ce 与 La、Nd 的分离和纯化.

2.4 数据处理

2.4.1 氧同位素校正 在 Ce 同位素组成的质谱分析中, 因测量对象是氧化物离子流 (MO⁺), 氧的 3 个同位素 ¹⁶O、¹⁷O、¹⁸O 分别与 Ce 的 4 个同位素结合, 形成质量数为 152~160 的一系列氧化物, 导致不同质量的 Ce 同位素在同一接收器中叠加 (表 2). 因此需要对该现象进行校正, 即氧化物离子的脱氧校正. 在脱氧校正中, 采用等概率模型, 即 Ce 的 4 个

表 2 CeO⁺ 离子比值测定所用的杯结构

Table 2 Cup configuration for Ce isotopic analysis in CeO⁺ ion form

法拉第杯编号	离子类型 [MO ⁺]	备注
L2-F	¹³⁶ Ce ¹⁶ O ⁺	质量数为 152
L1-F	¹³⁸ Ce ¹⁶ O ⁺ , ¹³⁶ Ce ¹⁸ O ⁺	质量数为 154
Center-F/S	¹³⁹ La ¹⁶ O ⁺ , ¹³⁸ Ce ¹⁷ O ⁺	质量数为 155. 监测有无 ¹³⁸ La 的干扰
H1-F	¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O ⁺ , ¹³⁸ Ce ¹⁸ O ⁺	质量数为 156
H2-F	¹⁴² Ce ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴⁰ Ce ¹⁸ O ⁺	质量数为 158
H3-F	¹⁴⁴ Nd ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴² Ce ¹⁸ O ⁺	质量数为 160. 监测有无 ¹⁴² Nd 的干扰

同位素分别与 ¹⁶O、¹⁷O 和 ¹⁸O 形成氧化物的概率相等. 由此建立的校正公式为:

$$({}^i\text{Ce}/{}^j\text{Ce})_c = f_{i,j} \cdot \left[\frac{{}^{i+16}\text{Ce}}{{}^{j+16}\text{Ce}} \right],$$

式中: i 为 Ce 同位素 ¹³⁶Ce、¹³⁸Ce 和 ¹⁴⁰Ce, j 为参考同位素 ¹⁴²Ce, $({}^i\text{Ce}/{}^j\text{Ce})_c$ 为经氧同位素校正后的 Ce 同位素原子比, $f_{i,j}$ 为校正因子, 分别为:

$$f_{136/142} = \frac{1}{1 - (156/158) \times R_{18} + (154/158) \times R_{18}^2},$$

$$f_{138/142} = f_{136/142} \cdot \left[1 - \frac{(152/158)}{(154/158)} \cdot R_{18} \right],$$

$$f_{140/142} = f_{136/142} \cdot \left[1 - \frac{(154/158)}{(156/158)} \cdot R_{18} + \frac{(152/158)}{(156/158)} \cdot R_{18}^2 \right],$$

式中: 152、154、156、158 和 (152/158)、(154/158)、(156/158) 分别为相应氧化物的离子流强度及其比值, R_{18} 为 ¹⁸O/¹⁶O 氧同位素比值, 通过实测 (160/158) 和 (152/158) 两组比值经计算获得 (李志昌等, 2002).

2.4.2 质量分馏校正 对于未加稀释剂的样品, 其 Ce 同位素比值测量值采用 ¹³⁶Ce/¹⁴²Ce=0.016 88 作为标准化值 (Makishima *et al.*, 1987; Shimizu *et al.*, 1988, 1992, 1996; 李志昌等, 2002), 应用幂定律对质量分馏效应进行校正. 对于加入稀释剂的样品, 通常并不知道其准确的 Ce 含量, 即样品与稀释剂的混合比为未知, 故不能采用前述的方法进行校正, 而是采用以下两种方法之一. 第 1 种方法 (李志昌等, 2002) 是按以下方程式进行联立求解:

$$\left[\begin{array}{c} \left(\frac{{}^{138}\text{Ce}}{{}^{136}\text{Ce}} \right)_m - \left(\frac{{}^{138}\text{Ce}}{{}^{136}\text{Ce}} \right)_t \\ \left(\frac{{}^{138}\text{Ce}}{{}^{136}\text{Ce}} \right)_s - \left(\frac{{}^{138}\text{Ce}}{{}^{136}\text{Ce}} \right)_m \end{array} \right] =$$

$$\left[\begin{array}{c} \left(\frac{{}^{140}\text{Ce}}{{}^{136}\text{Ce}} \right)_m - \left(\frac{{}^{140}\text{Ce}}{{}^{136}\text{Ce}} \right)_t \\ \left(\frac{{}^{140}\text{Ce}}{{}^{136}\text{Ce}} \right)_s - \left(\frac{{}^{140}\text{Ce}}{{}^{136}\text{Ce}} \right)_m \end{array} \right] =$$

$$\left[\begin{array}{c} \left(\frac{{}^{142}\text{Ce}}{{}^{136}\text{Ce}} \right)_m - \left(\frac{{}^{142}\text{Ce}}{{}^{136}\text{Ce}} \right)_t \\ \left(\frac{{}^{142}\text{Ce}}{{}^{136}\text{Ce}} \right)_s - \left(\frac{{}^{142}\text{Ce}}{{}^{136}\text{Ce}} \right)_m \end{array} \right] = Q,$$

式中: 下标 m 、 t 和 s 分别表示混合物、稀释剂和样品, Q 为一常数.

本文采用另一种方法: 迭代法, 具体计算流程如下:

(1) 对氧化物离子比 $(152/158)_m$ 、 $(154/158)_m$ 和 $(156/158)_m$ 进行脱氧校正, 得到单离子混合比

$(^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_m$ 、 $(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_m$ 、 $(^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_m$; (2) 计算混合物中 $(^{136}\text{Ce})_m$ 、 $(^{138}\text{Ce})_m$ 、 $(^{140}\text{Ce})_m$ 和 $(^{142}\text{Ce})_m$ 丰度, 并根据同位素稀释法公式, 计算出样品中 Ce 元素含量 $[\text{Ce}]_s$; (3) 用混合物中 $(^{138}\text{Ce})_m$ 摩尔数减去稀释剂中 $(^{138}\text{Ce})_r$ 摩尔数, 得到样品中 $(^{138}\text{Ce})_s$ 摩尔数, 算出样品中 $(^{138}\text{Ce})_s$ 丰度 ^{138}Abs , 分别用公式 $0.01688 \times (1 - ^{138}\text{Abs})/8.9833562$ 、 $7.9439 \times (1 - ^{138}\text{Abs})/8.9833562$ 和 $1 \times (1 - ^{138}\text{Abs})/8.9833562$, 计算样品中同位素丰度 ^{136}Abs 、 ^{140}Abs 和 ^{142}Abs (其中 $8.9833562 = 0.01688 + 0.0225762 + 7.9439 + 1$). 再由丰度值算出样品中 $(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_s$ 比值和 Ce 原子量; (4) 将样品和稀释剂中各同位素摩尔数相加, 即可得到混合物中各同位素的摩尔数, 从而算出混合物中 $(^{136}\text{Ce})_m$ 、 $(^{138}\text{Ce})_m$ 、 $(^{140}\text{Ce})_m$ 和 $(^{142}\text{Ce})_m$ 丰度, 计算得到一组新的混合比 $(^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})'_m$ 、 $(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})'_m$ 、 $(^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})'_m$, 并以 $(^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})'_m$ 作为标准化值对步骤(1)得到的单离子混合比 $(^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_m$ 、 $(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_m$ 、 $(^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_m$ 进行标准化; (5) 重复(2)~(4)步, 直至连续两次计算得到的 Ce 含量 $[\text{Ce}]_s$ 在误差范围内一致即可。

通过上述两种质量分馏校正方法, 可将同位素稀释法 Ce 元素浓度测定精度进一步提高。

3 标样分析结果与讨论

3.1 仪器标样 JMC304

采用 Triton 热电离质谱仪对质谱标样 JMC304 的 Ce 同位素组成进行测定, 通过对 8 次测量结果进行统计, 其 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 平均值为 0.0225762 ± 0.0000015 (表 3), 计算获得的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 平均值为 0.002028 ± 0.000024 (SD). 表 3 中同时列出了该标准溶液自 1982 年以来的文献值. 表中的文献数据除个别 (Hayashi *et al.*, 2004; Tanimizu *et al.*, 2004) 外均采用 $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.01688$ 进行质量分馏校正, 且 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比值多约为 0.0225762 ± 13 , 仅有极少数数据偏低 (Makishima and Nakamura, 1991; Tazoe *et al.*, 2007) 或偏高 (Tanimizu *et al.*, 2004), 可能与仪器性能或测定误差等因素有关. 本次研究采用了目前最新型的 TIMS, 所得到的 0.0225762 ± 0.0000015 与大部分文献值的平均值 (约 0.0225762 ± 0.0000013) 在误差范围内一致, 说明本研究采用的仪器系统误差小, 且采取的

数据处理方法可靠。

3.2 USGS 标样 BCR-2 和峨眉山玄武岩

基于仪器标样的分析结果, 对 USGS 标样 BCR-2 和一件刚完成研制的 La-Ce 法标样进行了 Ce 同位素比值和 La、Ce 含量测定. La-Ce 法岩石标准物质 EQB (杨红梅等, 2009) 采自峨眉山清音电站, 为高钛碱性玄武岩. 张招崇和王福生 (2003) 已报道了峨眉山玄武岩的 Nd-Sr-Pb 同位素组成. 根据 Shimizu *et al.* (1988) 提出的公式, 计算了两件标准样品的 $\epsilon_{\text{Ce}}(0)$ 值 (表 4). 脱氧校正中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值根据样品 Ce 同位素比值测定结果计算获得, 为 $R_{18} = 0.002115$. 因该值介于 0.002044 (Nier, 1950) 和 0.002129 (Shimizu *et al.*, 1988) 之间, 故 $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ (R_{17}) 采用 0.0003749 (Nier, 1950) 和 0.0003916 (Shimizu *et al.*, 1988) 的平均值, 即 $R_{17} = 0.0003832$. 对样品 BCR-2 的测量结果表明, 用同位素稀释法获得的 La、Ce 含量与采用 ICP-MS 等方法确定的证书推荐值 (分别为 $25 \pm 1 \mu\text{g/g}$ 、 $53 \pm 2 \mu\text{g/g}$, http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/basaltbcr2.pdf) 在误差范围 (胡圣虹等, 2000) 内一致, 再次说明本项研究中采用的质谱分析和数据处理方法合理可靠. BCR-2 的 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比值为 0.0225572 ± 0.0000010 , 为该国际标样首次获得的 Ce 同位素组成, 而峨眉山玄武岩的相应比值为 0.0225755 ± 0.0000003 . 两件样品的 $\epsilon_{\text{Ce}}(0)$ 值分别为 -6.64 和 1.46 .

3.3 $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比值

在自然界 Ce 同位素的 $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 、 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 和 $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 三组比值中, 除 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比值因 ^{138}La 通过 β 衰变产生 ^{138}Ce 而变化外, 其余两组比值均为定值. 表 3 中数据表明, $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.01688$. 但已有文献对 $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比值的报道范围为 $7.947 \sim 7.941$ (表 3), 说明其定值尚需进一步检测. 此外, $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比值直接影响 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值的计算 (如第 2 节所述), 从而影响脱氧校正结果. 因此, 确定 $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比值的最佳估计值对完善 Ce 同位素比值定值工作和减小脱氧校正误差具有重要的理论和现实意义. 本次研究分别采用两家实验室的两台 Triton 质谱仪对峨眉山玄武岩和 JMC304 标样进行了 105 次分析, 获得 $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 的统计值为 7.9439 ± 0.0009 (SD) (图 1), 其总不确定度 (参见表 3 脚注 c) 为 0.0002 . 该值应代表了目前对自然界 $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比值的最佳估计。

表 3 JMC304 标样 Ce 同位素分析结果及其与文献值对比

Table 3 Ce isotope analysis result of JMC304 and its comparison with the data from literatures

序号	¹³⁶ Ce/ ¹⁴² Ce	¹³⁸ Ce/ ¹⁴² Ce ^c	¹⁴⁰ Ce/ ¹⁴² Ce	使用仪器	文献
1	0.017 2	0.022 855 9±11	7.992	Micromass 30-54R	Tanaka and Masuda, 1982
1 ^a	(0.016 88)	0.022 575 4±11	(7.947)		Shimizu <i>et al.</i> , 1988
2	0.016 88	0.022 576 2±14	7.947	VG54-38	Shimizu <i>et al.</i> , 1988
3	0.016 88	0.022 576 2±13	7.947 1	VG54-38	Makishima <i>et al.</i> , 1987
4	0.016 88	0.022 577 5±10		VG54-38	Shimizu <i>et al.</i> , 1990
5		0.022 574±3		VG54-38	Tanaka <i>et al.</i> , 1990
6	0.016 88	0.022 568 5±4	7.947	MAT 261	Makishima and Nakamura, 1991
7		0.022 578 1±7		VG54-38	Amakawa <i>et al.</i> , 1991
8	0.016 88	0.022 576 2±18		VG54-38	刘丛强等, 1995
9	0.016 88	0.022 579 9±18		VG54-38	Shimizu <i>et al.</i> , 1996
10	0.016 88	0.022 574 1±8	7.947 2	MAT 261	李志昌等, 2002
11	0.016 88	0.022 577 1±17	7.941 ^b	VG54-30	Hayashi <i>et al.</i> , 2004
12	0.016 881	0.022 588 9±17	7.941 ^b	VG54-30	Tanimizu <i>et al.</i> , 2004
13	0.016 88	0.022 568 8±3	7.947	MAT 262	Tazoe <i>et al.</i> , 2007
14	0.016 88	0.022 576 2±15	7.943 9	Triton	本文

注: a 表示对 Tanaka and Masuda(1982)中数据重新计算的结果; b 表示标准化值为¹⁴⁰Ce/¹⁴²Ce=7.941; c 表示

¹³⁸Ce/¹⁴²Ce 比值的误差(亦称总不确定度)为 $\Delta_x = \frac{t_{0.05}(n-1)}{\sqrt{n}} \times s$, 与测定次数 n 和标准偏差 s 有关。

表 4 USGS 标样 BCR-2 和峨眉山玄武岩 La-Ce 同位素组成分析结果

Table 4 La-Ce isotopic compositions of USGS BCR-2 and Emeishan basalt standards

样品	Ce ($\mu\text{g/g}$)	La ($\mu\text{g/g}$)	¹³⁸ Ce/ ¹⁴² Ce 比值	$\epsilon_{\text{Ce}}(0)^a$
BCR-2	54.2±0.4	25.2±0.3	0.022 557 2±0.000 001 0	-6.64
峨眉山玄武岩	117.4±1.3	55.8±0.9	0.022 575 5±0.000 000 3	1.46

注: a 计算中所用 (¹³⁸Ce/¹⁴²Ce)_{CHUR}(0)=0.022 572 2(Shimizu *et al.*, 1988); 表中所示误差参见表 3 脚注 c。

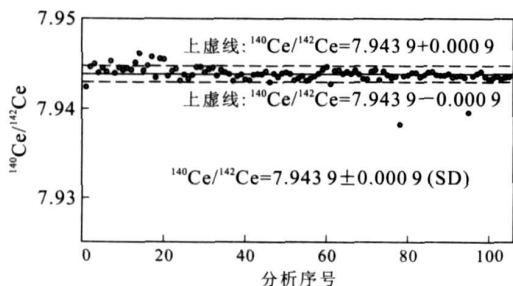


图 1 峨眉山玄武岩和 JMC304 的 ¹⁴⁰Ce/¹⁴²Ce 比值测定值
Fig. 1 A scattering plot of ¹⁴⁰Ce/¹⁴²Ce ratios for the standards of Emeishan basalt and JMC304

4 发展方向

为了减少¹³⁸Ba 对¹³⁸Ce 的同质异位素干扰、降低离子发射温度并获得大而稳定的离子流强度, 目前对 Ce 同位素组成的测定均采用 CeO⁺ 离子测量方式. 该方法需要对原始数据进行脱氧计算, 其计算值在一定程度上和 Ce 与 O 的结合模式有关. 已有研究(Makishima and Nakamura, 1991)还表明, 测量过程中¹⁸O/¹⁶O 比值的变化将影响 Ce 同位素比值的精密度和准确度. 如李志昌等(2002)发现采

用¹⁸O/¹⁶O=0.002 045(Nier, 1950)进行氧同位素校正时, ¹³⁸Ce/¹⁴²Ce 比值的总平均值比标准值偏低 0.000 006 4(约 3×10⁻⁴).

基于上述原因, 我们尝试加入了发射剂以抑制 CeO⁺ 离子而促进 Ce⁺ 单离子发射来测定 Ce 同位素比值. 初步的研究结果表明, 在采用发射剂技术后, ¹⁴⁰Ce⁺ 单离子强度可达到与氧化物离子¹⁴⁰CeO⁺ 相近的强度, 但由于发射剂在 Re 带上容易崩掉, 影响了样品测试的成功率. 因此, 在今后的工作中加强相关技术的研究对提高 Ce 同位素比值的测量精度和使 La-Ce 同位素体系的应用进一步趋向普及具有重要意义.

致谢: 本研究工作得到了李志昌研究员的支持与帮助, 审稿专家对初稿提出了宝贵的意见和建议, 特此致谢.

References

Amakawa, H., Ingrì, J., Masuda, A., et al., 1991. Isotopic compositions of Ce, Nd and Sr in ferromanganese nodules from the Pacific and Atlantic oceans, the Baltic and Barents Sea, and the Gulf of Bothnia. *Earth and Planetary Science Letters*, 105(4): 554-561.

- Dickin, A. P., 1987. Cerium isotope geochemistry of ocean island basalts. *Nature*, 326(6110): 283—284.
- Dickin, A. P., 2004. Radiogenic isotope geology. Cambridge University Press, London.
- Dickin, A. P., Jones, N. W., Thirwall, M. F., et al., 1987. A Ce/Nd isotope study of crustal contamination processes affecting Palaeocene magmas in Skye, Northeast Scotland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 96(4): 455—464.
- Hayashi, T., Tanimizu, M., Tanaka, T., 2004. Origin of negative Ce anomalies in Barberton sedimentary rocks, deduced from La-Ce and Sm-Nd isotope systematics. *Precambrian Research*, 135(4): 345—357.
- Hu, S. H., Chen, A. F., Lin, S. L., et al., 2000. ICP-MS analytical research into 40 trace and ultra-trace elements in geological samples. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 25(2): 186—190 (in Chinese with English abstract).
- Li, Z. C., Fang, X., Liu, W. G., 2002. La-Ce isotope system and Ce isotopic geochemistry. China University of Geosciences Press, Wuhan (in Chinese).
- Liu, C. Q., Xie, G. H., Masuda, A., 1995. Geochemistry of Cenozoic basalts from eastern China; (II) Sr, Nd and Ce isotopic compositions. *Geochimica*, 24(3): 203—214 (in Chinese with English abstract).
- Makishima, A., Nakamura, E., 1991. Precise measurement of cerium isotope composition in rock samples. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 94(1): 1—11.
- Makishima, A., Shimizu, H., Masuda, A., 1987. Precise measurement of cerium and lanthanum isotope ratios. *Mass Spectroscopy*, 35(2): 64—72.
- Nier, A. O., 1950. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Physical Review*, 77(6): 789—793.
- Shimizu, H., Amano, M., Masuda, A., 1991. La-Ce and Sm-Nd systematics of siliceous sedimentary rocks; A clue to marine environment in their deposition. *Geology*, 19: 369—371.
- Shimizu, H., Lee, S. G., Masuda, A., et al., 1996. Geochemistry of Nd and Ce isotopes and REE abundances in Precambrian orthogneiss clasts from the Kamiaso conglomerate, Central Japan. *Geochemical Journal*, 30(1): 57—69.
- Shimizu, H., Nakai, S., Tasaki, S., et al., 1988. Geochemistry of Ce and Nd isotopes and REE abundances in the Amitsoq gneisses, West Greenland. *Earth and Planetary Science Letters*, 91(1—2): 159—169.
- Shimizu, H., Sawatari, H., Kawata, Y., et al., 1992. Ce and Nd isotope geochemistry on island arc volcanic rocks with negative Ce anomaly; Existence of sources with concave REE patterns in the mantle beneath the Solomon and Bonin island arcs. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 110(2—3): 242—252.
- Shimizu, H., Tachikawa, K., Masuda, A., et al., 1994. Cerium and neodymium isotopic ratios and REE patterns in seawater from the North Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(1): 323—333.
- Shimizu, H., Umemoto, N., Masuda, A., et al., 1990. Sources of iron-formations in the Archean Isua and Malene supracrustals, West Greenland; Evidence from La-Ce and Sm-Nd isotopic data and REE abundances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(4): 1147—1154.
- Tanaka, M., Shimizu, H., Nozaki, Y., et al., 1990. $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in seawater samples. *Geochemical Journal*, 24: 309—314.
- Tanaka, T., Masuda, A., 1982. The La-Ce geochronometer: A new dating method. *Nature*, 300(5892): 515—518.
- Tanaka, T., Shimizu, H., Kawata, Y., et al., 1987. Combined La-Ce and Sm-Nd isotope systematics in petrogenetic studies. *Nature*, 327(6118): 113—117.
- Tanimizu, M., Hayashi, T., Tanaka, T., 2004. Development of Ce isotope analysis for cosmochemistry using the dynamic multicollector technique. *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, 52(4): 177—181.
- Tazoe, H., Obata, H., Amakawa, H., et al., 2007. Precise determination of the cerium isotopic compositions of surface seawater in the Northwest Pacific Ocean and Tokyo Bay. *Marine Chemistry*, 103(1—2): 1—14.
- Yang, H. M., Duan, G. L., Ling, W. L., 2009. A certifying study on La-Ce rock reference material and Ce isotopic standard solution. *Geochimica*, 38(2): 179—186 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z. C., Wang, F. S., 2003. Sr, Nd and Pb isotopic characteristics of Emeishan basalt province and discussion on their source region. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 28(4): 431—439 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 胡圣虹, 陈爱芳, 林守麟, 等, 2000. 地质样品中 40 个微量、痕量、超痕量元素的 ICP-MS 分析研究. *地球科学——中国地质大学学报*, 25(2): 186—190.
- 李志昌, 方向, 刘文贵, 2002. La-Ce 法与 Ce 同位素地球化学. 武汉: 中国地质大学出版社.
- 刘丛强, 解广鑫, 增田彰正, 1995. 中国东部新生代玄武岩的地球化学(II): Sr, Nd, Ce 同位素组成. *地球化学*, 24(3): 203—214.
- 杨红梅, 段桂玲, 凌文黎, 2009. La-Ce 法岩石标准物质和 Ce 同位素标准溶液研制. *地球化学*, 38(2): 179—186.
- 张招崇, 王福生, 2003. 峨眉山玄武岩 Sr, Nd, Pb 同位素特征及其物源探讨. *地球科学——中国地质大学学报*, 28(4): 431—439.